

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3043856 A1**

⑤ Int. Cl. 3:
C 04 B 35/66
C 04 B 19/00
C 04 B 35/68
B 22 C 1/00

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉔ Offenlegungstag:

P 30 43 856.3-45
21. 11. 80
3. 6. 82

Patentamt

㉔ Anmelder:
Zschimmer & Schwarz GmbH & Co Chemische Fabriken,
5420 Lahnstein, DE

㉔ Erfinder:
Weiland, Ing.(grad.), Werner, 5433 Siershahn, DE; Wolf,
geb. Bock, Irmelin, Ing.(grad.), 5411 Urbar, DE; Martin,
Udo, 5420 Lahnstein, DE

DE 3043856 A1

BEST AVAILABLE COPY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Bindemittelzubereitung

DE 3043856 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mit Wasser kalt abbindende, Alkalisilikat und Phosphat enthaltende Bindemittelzubereitung zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse, dadurch gekennzeichnet, daß sie unterschiedlich wasserlösliche Alkalisilikate, schwer lösliche saure Phosphate und/oder Borverbindungen, Kieselsäure und ionenaustauschfähige Aluminiumsilikate enthält.
2. Bindemittelzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die unterschiedlich wasserlöslichen Alkalisilikate Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumsilikate sind und in einer Menge von 5 - 60 % in der Zubereitung enthalten sind.
3. Bindemittelzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Phosphate Salze der zwei- oder dreiwertigen Metalle aus der Gruppe Calcium, Barium, Magnesium, Zink, Eisen und Aluminium sind und in einer Menge von 5 - 50 % in der Zubereitung enthalten sind.
4. Bindemittelzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Borverbindung in Form von Borsäure, Boraten, Boroxid oder Borphosphat in einer Menge von 5 - 50 % in der Zubereitung enthalten ist.
5. Bindemittelzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure in einer Menge von 1 - 70 %, vorzugsweise 5 - 40 % in der Zubereitung enthalten ist.

6. Bindemittelzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 - 80 %, vorzugsweise 5 - 50 % reaktives Aluminiumoxid enthält, das in ein Gel überführt werden kann.
7. Bindemittelzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ionenaustauschfähige Aluminiumsilikat ein Zeolith ist und in einer Menge von 1 - 5 % in der Zubereitung enthalten ist.
8. Bindemittelzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der Komponenten, welche die Abbindegeschwindigkeit regelt, im Bereich von 50 Å bis 10 µm, vorzugsweise 100 Å und 1 µm liegt.
9. Bindemittelzubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Abbindereaktion über die Bildung von Gelen bzw. Solen verläuft.

Bindemittelzubereitung

Die Erfindung betrifft eine kalt abbindende, feuerfeste Bindemittelzubereitung, welche schwer lösliche Phosphate und Borverbindungen sowie Alkalisilikate und Kieselsäure enthält.

Als kalt abbindendes Bindemittel zur Herstellung von Stampf-, Schmier-, Spritz- und Gießmassen sowie Mörteln werden in der Feuerfest-Industrie normalerweise Tonerdeschmelzzemente eingesetzt. Die zementgebundenen Massen haben den Nachteil, daß die Formteile bei höheren Temperaturen (400 bis 600°) getempert werden müssen, um das restliche Hydratwasser auszutreiben. Damit verbunden ist ein Abfall der Festigkeit im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000°. Das Tempern erfordert ein sehr langsames Aufheizen, insbesondere bei großformatigen Bauteilen. Ein weiterer Nachteil ist die Empfindlichkeit des Zements gegenüber klimatischen Einflüssen und Lagerzeiten. Ein dritter wesentlicher Nachteil ist die geringe Schlackenbeständigkeit von zementgebundenen Massen.

Um diese Nachteile zu beseitigen, sind verschiedene Wege versucht worden, durch Einsatz chemischer Bindemittel kalt abbindende Massen herzustellen. Es sind z. B. saure Phosphate mit einem Zusatz von MgO als kalt abbindende Bindemittel eingesetzt worden. Auch ist es bekannt, feuerfeste Massen mit Wassergläsern zu binden. Mit chemisch abbindenden Bindemitteln kann zwar eine gewisse Festigkeit, jedoch in keinem Fall die Festigkeit von zementgebundenen Massen erreicht werden. Ein weiterer Nachteil chemischer Binder liegt darin, daß die eingesetzten löslichen Salze zum Teil sehr stark migrieren, wodurch eine unterschiedliche Zonenfestigkeit auftritt oder ein Aufkochen der Salzkonzentration auf der Oberfläche erfolgt.

Überraschenderweise ist gefunden worden, daß durch Einsatz von unterschiedlich löslichen Alkalisilikaten, sauren Phosphaten und Borverbindungen ein Bindemechanismus eintritt, der über die Bildung von Gelen und Solen und anschließenden Austausch von Ionen mit dem zu bindenden Material eine Festigkeit erzielt, die der bekannter Systeme überlegen ist.

Die erfindungsgemäße, mit Wasser kalt abbindende, Alkalisilikat und Phosphat enthaltende Bindemittelzubereitung zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse ist dadurch gekennzeichnet, daß sie unterschiedlich wasserlösliche Alkalisilikate, schwer lösliche saure Phosphate und/oder Borverbindungen, Kieselsäure und ionenaustauschfähige Aluminiumsilikate enthält.

Die Abbindereaktion der erfindungsgemäßen Bindemittelzubereitung ist dadurch charakterisiert, daß sie über die Bildung eines Gels bzw. eines Sols verläuft und daß die Komponenten relativ schwer löslich sind, so daß ihre Löslichkeit und ihre Lösungsgeschwindigkeit bestimmende Faktoren für Geschwindigkeit und auch Richtung der Abbindereaktion sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden, unterschiedlich wasserlöslichen Alkalisilikate können Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumsilikat sein. Nach der unterschiedlichen Löslichkeit der Alkalisilikate regelt sich die Abbindengeschwindigkeit. Für die Löslichkeit ist die Auswahl des Molverhältnisses zwischen Anionen und Kationen sowie die spezifische Oberfläche der Teilchen maßgebend. Die Einsatzmenge liegt im Bereich zwischen 5 und 60 % der Bindemittelzubereitung.

Als saure, schwer lösliche Salze der Phosphorsäure kommen diejenigen der zwei- und/oder dreiwertigen Metalle

wie zum Beispiel des Calciums, des Bariums, des Magnesiums, des Zinks, des Eisens und des Aluminiums in Frage. Gut geeignet sind insbesondere auch die kondensierten Phosphate. Der Zusatz von Phosphaten beeinflusst die Gel- bzw. Solbildung in günstiger Weise. Sie werden zu ca. 5 bis 50 % in der Zubereitung verwendet.

Eine weitere Komponente ist Bor, das in Form von schwerlöslichen Verbindungen eingesetzt wird. Es kommen daher Verbindungen wie Borsäure, Bortrioxid, Borate zwei- und dreiwertiger Metalle sowie auch das Bor-Phosphor-Oxid Borphosphat (BPO_4) in Frage. Das Bor wirkt beim Abbinden als Mineralisator bei der Kristallneubildung. Je nach den zu bindenden Mineralien entstehen z. B. Mullit oder Leucit mit Glasphase. Die Menge in der Zubereitung beträgt, je nach deren Einsatzgebiet, 5 bis 50 %.

Die Zusammensetzung enthält Kieselsäure in einer Form, die sich durch die basische Zusammensetzung der weiteren Partner in ein Sol überführen läßt. Die Kieselsäure ist in einer Menge von 1 - 70 %, vorzugsweise 5 - 40 % in der Bindemittelzubereitung enthalten. Wichtig ist, daß der SiO_2 -Träger eine große spezifische Oberfläche hat. Die Teilchengröße sollte kleiner als $1 \mu\text{m}$ sein.

Die Bindemittelzubereitung enthält ferner reaktives Aluminiumoxid, das ebenfalls eine große spezifische Oberfläche besitzt und gegebenenfalls in ein Gel überführt werden kann. Die Einsatzmenge in der Zubereitung liegt im Bereich zwischen 0,1 und 80 %, vorzugsweise 5 - 50 %. Die Bindung der Alkalimetalle wird ferner durch die Gegenwart eines zum Ionenaustausch befähigten Zeoliths begünstigt. Dieser wirkt zusätzlich verhindernd auf Migrationserscheinungen der Alkalisalze. Die Einsatzmenge des Zeoliths beträgt ca. 1 - 5 % der Zubereitung.

Die Zubereitung darf ebenso wie die damit hergestellten Versatzmassen keine Tonminerale oder tonhaltige Bestandteile enthalten. Da die Ionenaustauschfähigkeit durch Tone empfindlich gestört wird, wird bei deren Anwesenheit der vorgesehene Bindemechanismus und somit die Festigkeit negativ beeinflusst.

Die eintretende Abbindereaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß sie über die Bildung von Gelen bzw. Solen mit anschließendem Austausch von Ionen mittels des ionenaustauschfähigen Aluminiumsilikates führt; dadurch wird in dem zu bindenden Material eine Festigkeit erreicht, die der bekannter Systeme überlegen ist. Diese Festigkeitssteigerung wird durch Bildung von Großmolekülen unter Vernetzung des Gefüges bewirkt. Damit wird auch die Migration, die bei allen bekannten chemischen Bindersystemen mehr oder weniger stark auftritt, verhindert. Das wird dadurch erreicht, daß Kationen verwendet werden, die zur Bildung von Kubooktaedern befähigt sind. Die Bildung von Kubooktaedern ist insbesondere vom Verhältnis der Ionenradien der Kationen zu dem der Anionen abhängig; dieses Verhältnis sollte größer als 1 sein. Über den Ionenradius wird auch die Abbindegeschwindigkeit gesteuert.

Dabei ist der Abbindemechanismus eine Funktion der unterschiedlichen Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit der in der Binderzubereitung enthaltenen Komponenten. Die sauren Komponenten sind durch ihre relativ schwere Löslichkeit charakterisiert. Die Abbindegeschwindigkeit hängt daher von der jeweils in Lösung befindlichen, für die Abbindereaktion verfügbaren Menge der Komponenten ab und von der Geschwindigkeit des Inlösunggehens des bisher ungelösten Anteils, sobald der jeweils gelöst gewesene Anteil durch die Abbindereaktion verbraucht worden ist. Je nach Zusammensetzung des Binders kann

auch die Zusammensetzung des gelösten, für die Abbinde-
reaktion verfügbaren Anteils eine jeweils andere sein,
so daß sich über die unterschiedliche Löslichkeit der
schwerlöslichen Binderkomponenten und über die unter-
schiedliche Zusammensetzung der erhaltenen Lösung auch
Ablauf und Richtung der Abbindereaktion beeinflussen
lassen.

Die Teilchengröße der kolloidal in Lösung zu bringenden
Binderkomponenten liegt im Bereich zwischen 50 Å und
10 µm, vorzugsweise zwischen 100 Å und 1 µm. Die
Teilchengröße dieser Komponenten ist für die Gel- bzw.
Solbildung während des Abbindens mit maßgebend.

Beispiele

Beispiel 1

Eine keramische Masse aus Korund mit folgender Körnungszusammensetzung:

40 %	1	-	3	mm
15 %	0,5	-	1	mm
15 %	0	-	0,5	mm
30 %	0	-	0,09	mm

wurde mit 9 % einer Bindemittelzubereitung aus schwerlöslichem Natriumsilikat, schwerlöslichem Kaliumsilikat, leichtlöslichem Kaliumsilikat, Aluminiumhydroxid (Hydrargillit $< 1 \mu\text{m}$), Kieselsäure $< 1 \mu\text{m}$, Borphosphat und Zeolith (Aluminiumsilikat) mit folgender chemischer Zusammensetzung versetzt:

48 %	SiO_2
25 %	Al_2O_3
6 %	K_2O
6 %	P_2O_5
3 %	Na_2O
2 %	B_2O_3
10 %	Glühverlust

Diese Mischung wurde mit 4,5 % Anmachwasser versetzt, 4 Minuten intensiv gemischt und unter Vibrieren verdichtet. Nach dem Trocknen und Brennen hatte die Masse folgende Festigkeiten:

Brenntemperatur	120°C	500°C	750°C	1000°C	1250°C	1500°C
Biegezugfestigkeit N/mm ²	9	13	16	19	23	25
Kaltdruckfestigkeit N/mm ²	54	70	85	90	110	125

Beispiel 2

Eine Korundmasse wie im Beispiel 1 wurde mit 9 % einer Bindemittelzubereitung aus leichtlöslichem Natrium-silikat, schwerlöslichem Natriumsilikat, Aluminiumhydroxid (Böhmit), Kieselsäure, Zeolith und Borphosphat mit folgender chemischer Zusammensetzung versetzt:

45 %	SiO_2
28 %	Al_2O_3
8 %	Na_2O
6 %	P_2O_5
2 %	B_2O_3
11 %	Glühverlust

Diese Masse wurde mit 5 % Anmachwasser versetzt und 4 Minuten intensiv gemischt. Anschließend wurde sie mit einer Amplitude von 0,75 mm 120 sec. lang gerüttelt. Nach dem Trocknen und Brennen wurden folgende Festigkeiten ermittelt:

Brenntemperatur	120°C	500°C	750°C	1000°C	1250°C	1500°C
Biegezugfestigkeit N/mm ²	14	18	20	21	23	26
Kaltdruckfestigkeit N/mm ²	66	69	85	90	100	110

Beispiel 3

Eine Andalusitmasse mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 60 % und folgendem Körnungsaufbau:

40 %	1	-	3 mm
30 %	0	-	1 mm
30 %	Mehl	-	70 DIN

wurde mit einer Bindemittelzubereitung aus leichtlöslichem Natriumsilikat, schwerlöslichem Natriumsilikat, leichtlöslichem Kaliumsilikat und schwerlöslichem Kaliumsilikat, Tonerde $< 0,1 \mu\text{m}$, Aluminiumphosphat, Zeolith und Kieselsäure $< 1 \mu\text{m}$ versetzt. Die Zubereitung hatte eine Analyse von:

40 %	Al_2O_3
40 %	SiO_2
7 %	P_2O_5
4 %	K_2O
4 %	Na_2O
5 %	Glühverlust

Nach Zugabe von 4 % Anmachwasser und einer Mischzeit von 4 Minuten konnte eine fließfähige Masse mit folgenden Festigkeiten hergestellt werden:

Brenntemperatur	120°C	500°C	750°C	1000°C	1250°C	1500°C
Biegezugfestigkeit N/mm ²	16	17	17	20	22	23
Kaltdruckfestigkeit N/mm ²	40	45	50	70	80	100

Die Verarbeitung erfolgte durch Vibrieren mit einer Amplitude von 0,75 mm und 120 sec.

11.

Beispiel 4

Eine Andalusitmasse mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 70 % und folgendem Körnungsaufbau:

50 %	1	-	3 mm
25 %	0	-	1 mm
25 %	Mehl	-	70 DIN

wurde mit einer Bindemittelzubereitung aus schwerlöslichem Kaliumsilikat, leichtlöslichem Kaliumsilikat, schwerlöslichem Natriumsilikat, Tonerdehydrat $< 1 \mu\text{m}$, Tonerde calc. $< 1 \mu\text{m}$, Aluminiumphosphat, Zeolith und Kieselsäure $< 1 \mu\text{m}$ versetzt. Diese Zubereitung hatte folgende chemische Analyse:

53 %	SiO_2
25 %	Al_2O_3
8 %	P_2O_5
6 %	K_2O
2 %	Na_2O
6 %	Glühverlust

Nach Zugabe von 4 % Anmachwasser wurde diese Mischung intensiv 4 Minuten gemischt und anschließend durch Vibration verdichtet.

Brenntemperatur	120°C	500°C	750°C	1000°C	1250°C	1500°C
Biegezugfestigkeit N/mm ²	8	12	14	17	18	21
Kaltdruckfestigkeit N/mm ²	40	60	65	70	70	85

ORIGINAL INSPECTED

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox

This Page Blank (uspto)